

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080738

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C08F255/02
C08F 2/44
C08F289/00
C08G 81/00
C08L 23/26
C08L 23/28
C09D151/06

(21)Application number : 04-258936

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1992

(72)Inventor : NANBA HIROAKI
FUJINO KENICHI
KIMURA ITSUO

(54) WATER-BASE POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND METHOD OF MAKING POLYOLEFIN WATER-BASED

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can form an excellent water-resistant coating film without using any aromatic organic solvent by adding a reactive surfactant and optionally other additives to a polyolefin and dispersing the mixture in water, adding a reaction initiator to the dispersion, and polymerizing the mixture.

CONSTITUTION: A reactive surfactant and optionally a basic substance, a reactive monomer and a nonreactive surfactant are added to a polyolefin, a chlorinated polyolefin or a modified polyolefin obtained by modifying a polyolefin with an unsaturated carboxylic acid and/or an acid anhydride. The mixture is dispersed in water and a reaction initiator is added to the dispersion. The resulting mixture is polymerized to form a stable hydrophilic layer around each dispersed resin particle. A desirable example of the reactive surfactant is one having a radical-polymerizable double bond and a polyoxyethylene chain as a nonionic hydrophilic functional group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2603173

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80738

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	M Q C	7142-4 J		
2/44	M C S	7442-4 J		
289/00	M Q Z	7142-4 J		
C 0 8 G 81/00	N U V	8416-4 J		
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-258936

(22)出願日 平成4年(1992)9月2日

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 難波 宏彰

山口県岩国市桂町2丁目6-8-304

(72)発明者 藤野 謙一

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(72)発明者 木村 逸男

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(74)代理人 弁理士 箕浦 清

(54)【発明の名称】 水性化ポリオレフィン樹脂組成物及びポリオレフィンの水性化方法

(57)【要約】

【構成】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加した後、それを水中に分散させ、反応開始剤を添加した後重合反応を行うことにより、分散させた樹脂のまわりに安定な親水層を形成させることを特徴とするポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンの水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【効果】 本発明ポリオレフィン樹脂は、その水性液の貯蔵安定性が良好で、その塗膜の耐水性に優れ、更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生や環境汚染の面で優れている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加した後、それを水中に分散させ、反応開始剤を添加した後重合反応を行うことにより、分散させた樹脂のまわりに安定な親水層を形成させることを特徴とするポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンの水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加した後、それを水中に分散させ、反応開始剤を添加した後重合反応を行うことにより、分散させた樹脂のまわりに安定な親水層を形成させることを特徴とするポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンの水性化方法。

【請求項3】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の反応性界面活性剤であるところの請求項1記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の反応性界面活性剤であるところの請求項2記載のポリオレフィンの水性化方法。

【請求項5】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合と水酸基を持つ反応性モノマーであるところの請求項1又は3記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項6】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合と水酸基を持つ反応性モノマーであるところの請求項2又は4記載のポリオレフィンの水性化方法。

【請求項7】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合とカルボキシル基を持つ反応性モノマーであるところの請求項1又は3記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項8】 反応性モノマーがラジカル反応性の二重結合とカルボキシル基を持つ反応性モノマーであるところの請求項2又は4記載のポリオレフィンの水性化方法。

【請求項9】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の二重結合とノニオン性の親水性の官能基であるポリオキシエチレン鎖をあわせ持つことを特徴とする反応性界面活性剤であるところの請求項1、3、5又は7記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項10】 反応性界面活性剤がラジカル重合性の二重結合とノニオン性の親水性の官能基であるポリオキシエチレン鎖をあわせ持つことを特徴とする反応性界面

活性剤であるところの請求項2、4、6又は8記載のポリオレフィンの水性化方法。

【請求項11】 反応性界面活性剤がアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及び／又はアルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩であるところの請求項1、3、5、7又は9記載の水性化ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項12】 反応性界面活性剤がアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及び／又はアルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩であるところの請求項2、4、6、8又は10記載のポリオレフィンの水性化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンの水性化ポリオレフィン樹脂組成物に関するものである。この技術により製造される水性樹脂組成物は主に塗料、プライマー、インキ、接着剤、シーリング剤用樹脂として用いることができる。また水性のアクリル、ウレタン、ポリエステル、ポリウレタン等の樹脂と配合して用いることも可能である。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びプロピレン、エチレンと他の α -オレフィンの2つ以上を組み合わせた共重合体等のポリオレフィンを不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性した変性ポリオレフィン組成物や更にそれらを塩素化した酸変性塩素化ポリオレフィンは塗装材料、プライマー、インキ等に用いられている。しかし現状ではこれらの樹脂はトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤にしか溶解しないので多量の芳香族系の溶剤を使用せざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題があった。

【0003】そこで、塩素化ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みがなされてきており、例えば特開平1-153778号公報、特開平1-256556号公報、特開平2-284973号公報等に開示されているが、これらには製造時に芳香族系有機溶剤が使用されておりこの芳香族系溶剤を完全になくすることは困難であった。また、変性ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みもなされており、例えば、特開昭59-47244号公報、特開平2-286724号公報等に開示されている。しかし、塗装、接着等において被塗物、被接着物をポリオレフィン樹脂とした場合密着性や耐水性が悪かったり塗装性が悪いなどの欠点があり、このような水性の組成物はまだ実用化されるに至っていない。また、特開平3-182534号公報では変性塩素化ポリオレフィンを界面活性剤を用いて水性化し更に水性ポリウ

10

20

30

40

50

レタン樹脂を配合することによって塗膜性能の向上を図っている。しかし、界面活性剤が反応性でないために水によって塗膜から活性剤成分が溶出しそれによって生じるとされる塗膜の欠陥により塗膜の耐水性が低下するという現象を引き起こしている。また、反応性界面活性剤はこれまで乳化重合の際に用いられてきており、乳化重合においてモノマーを水中に懸濁させる為の界面活性作用を持ちかつ他のモノマーと反応するため重合物の構造に取り込まれ、結果として反応物の耐水性を改善する効果をもたらすものであった。

【0004】また、変性ポリオレフィンとは基材に対する密着性が良いことやそれ自体が従来水に溶けにくく疎水性を持ち安価なことからインキのバインダー、シーリング材用樹脂、ロードマーキング用樹脂としても用いられてきた。これらの用途においても有機溶剤の使用は好ましくなく、環境中への溶剤の散逸が問題となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、芳香族系有機溶剤を全く使用せずに、耐水性に優れた塗膜を有する水性化ポリオレフィン樹脂組成物及びポリオレフィンの水性化方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れかつ耐水性に優れる水性樹脂組成物を製造する方法を鋭意検討した結果本発明に至った。すなわち本発明はポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンに反応性界面活性剤、必要により塩基性物質、反応性モノマーを添加した後、それを水中に分散させ、反応開始剤を添加することにより分散させた樹脂のまわりに安定な親水層を形成させることを特徴とするポリオレフィン及び変性ポリオレフィンの水性化ポリオレフィン樹脂組成物及び水性化方法である。

【0007】そしてこの際反応性界面活性剤としてはラジカル重合性の反応性界面活性剤であるのが望ましく、また反応性モノマーとしてはラジカル反応性の二重結合と水酸基を持つ反応性モノマー、あるいはラジカル反応性の二重結合とカルボキシル基を持つ反応性モノマーが良好である。更に上記本発明において、反応性界面活性剤がラジカル重合性の二重結合とノニオン性の親水性官能基であるポリオキシエチレン構造をあわせ持つことを特徴とする反応性界面活性剤である事により効果は大きくなる。また反応性界面活性剤がアルキルプロペニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及び／又はアルキルジプロペニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩であるのが更に望ましい。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に

用いるポリオレフィンとはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体、又はエチレンもしくはプロピレンとその他のモノマー例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2~6の α -オレフィンモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体である。また、これらのモノマーを2種類以上共重合してもよい。また上記の塩素化ポリオレフィンとはポリオレフィン中の水素原子の一部を塩素で置き換えたものを意味する。同じく不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンとは α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物で変性されたポリオレフィンを意味する。

【0009】本発明に用いる水性化原料としてのポリオレフィン、塩素化ポリオレフィン、変性ポリオレフィンは公知の方法で製造されたもので良く、それぞれの製造方法や変性度合によっては本発明の水性化ポリオレフィン樹脂組成物とはなんらの制限も受けない。

【0010】本発明における水性化ポリオレフィン樹脂組成物及び水性化方法としては、水性化原料樹脂（ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィン）100部を60~250℃で加熱溶解し、そこへ攪拌しながら反応性界面活性剤5~150部、必要によって反応性モノマー5~100部を添加する。更に必要によっては塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加することができる。その混合物の温度を100℃に調整し90℃の水を徐々に添加することによって水性化原料樹脂を水中に分散させる。

【0011】調整した水性液にラジカル反応開始剤1~20部を添加し20~100℃で1時間から24時間重合反応を行う。反応温度、反応時間、攪拌速度、ラジカル反応開始剤量、反応濃度等反応条件は使用する水性化樹脂原料、反応性界面活性剤、反応性モノマー、塩基性物質の組み合わせ、量比によって適切な条件を設定することができる。また、反応中の未反応の反応性界面活性剤及び反応性モノマーの反応度合、残存量をGPC（ゲルパーミューションクロマトグラフィー）、LC（液体クロマトグラフィー）、GC（ガスクロマトグラフィー）等でモニターすることでより良い条件設定を行うことができる。

【0012】また、水性化原料樹脂に対して反応性界面活性剤、必要によって塩基性物質及び／又は反応性モノマーを添加する際、原料樹脂を溶解せずに一旦トルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解した後反応性界面活性剤及び反応性モノマーを添加し、その後溶剤を減圧溜去した後残った混合液を100℃に調整し必要によって非反応性界面活性剤を添加した後、水を徐々に添加して水性液を調製してもよい。

【0013】水性液調製後、ポリオレフィンに反応性界

10

20

30

40

50

面活性剤及び必要によって添加する反応性モノマーを重合する方法は公知の乳化重合又は塊状重合で用いられる方法でよい。すなわちここで用いるラジカル反応開始剤は水溶性でも油溶性でもよい。油溶性の反応開始剤を用いる場合には水性化樹脂原料に反応性の界面活性剤とモノマーを添加した後開始剤を添加し、その後水を添加して水性反応液を調製する方が好ましい。

【0014】また、必要に応じて添加する塩基性物質及び非反応性界面活性剤については、水性化樹脂原料に反応性界面活性剤とモノマーを添加した後、水を添加する前に必要に応じて添加する塩基性物質、非反応性界面活性剤を添加してもよいし、あらかじめ必要に応じて添加する塩基性物質、非反応性界面活性剤を水に必要な量添加しておいてもよい。水の添加においては攪拌中の反応物に徐々に水を添加し転相法によって反応物を水に分散させてもよいし、攪拌中の水に反応物を添加してもよい。

【0015】反応物中に残る未反応の反応性界面活性剤は透析膜処理、限外ろ過、UF膜処理によって取り除くことが可能である。また、未反応の反応性モノマーはフラッシュエバポレーターによって減圧溜去、又は蒸気ストリッピングによって取り除くことができる。

【0016】水性化原料樹脂の反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中から適宜選択することができる。過酸化水素、過硫酸カリ、有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられ、反応温度によって選択して使用する。アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、またレドックス系の開始剤も使用できる。またそれらを組み合わせて使用してもよい。促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄アンモニウム塩等が挙げられる。

【0017】本発明において塩基性物質を添加するのは、親水性を示す官能基のイオン化度を調整するためであり、カルボキシル基、スルホン基等をイオン化することにより、水性化樹脂の水への分散を良好にする。ただし、使用する反応性界面活性剤、非反応性界面活性剤が既に塩基性物質で中和されている場合などには塩基性物質を添加しなくてよい場合がある。塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパ

ノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基の種類によって樹脂の親水性度合も異なってくるので、条件によって適宜選択する必要がある。使用する塩基性物質の量は水性化樹脂中の親水性基に対し当量の0.3~1.5倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5~1.2倍である。

【0018】本発明において用いられる反応性界面活性剤としては一般的に反応性界面活性剤又は反応性乳化剤として用いられるものでもよいがラジカル反応性の二重結合を持つものが好ましい。更に好ましくは特開平4-53802号公報、特開平4-50204号公報に示されるアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体、アルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩、特開昭62-100502号公報、特開昭62-221431号公報に示されるアリルアルキルフェノールポリエチレンオキシド付加体、アリルジアルキルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩が挙げられる。その中でもアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体、同30モル付加体、同50モル付加体（アクアロンRN-20, RN-30, RN-50、第一工業製薬製）及びアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩、同20モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩（アクアロンHS-10, HS-20、第一工業製薬製）が好ましい。また、複数の反応性界面活性剤を組み合わせることもできる。

【0019】必要によって使用することのできる非反応性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール（ブルニック型）、アルキロールアミド、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステルなどのノニオン型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのほかカルボン酸塩、リン酸エステル塩なども例示することのできるアニオン型界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤など及びこれらを2種類以上混合したものを使用できる。しかし非反応性界面活性剤を多量に添加すると耐水性が低下するため好ましくない。

【0020】本発明において用いることのできる反応性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル等のアクリル系モノマー、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共

役ジエン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等ビニルエステル系モノマー、マレイン酸メチル、無水マレイン酸などが挙げられる。

【0021】反応性モノマーはそれ自体ラジカル反応によってポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィンにグラフト共重合することができるが、水性化樹脂原料に酸変性ポリオレフィンをを用いる場合には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタアクリレート等のラジカル反応性二重結合と水酸基を両方持つ反応性モノマーを用いることにより水酸基を利用して水を添加する前に酸変性ポリオレフィン溶解液又はその有機溶剤溶液に添加しエステル化反応によってグラフト共重合させておくこともできる。この場合エステル化反応にあたらなかったラジカル反応性二重結合を利用して反応性界面活性剤をグラフト共重合することができる。

【0022】このようにして本発明の水性化方法によって製造された樹脂組成物は貯蔵安定性に優れるだけでなく、ポリオレフィンに対する密着性に優れており、塗装や接着の際のプライマーとして優れているだけでなく水性塗料のビヒクル樹脂、水性接着剤、水性インキのバインダー樹脂、シーリング材用樹脂としても応用することができる。更に本発明の水性化ポリオレフィン樹脂組成物によって製造された樹脂組成物はそのままでも顔料を混ぜてもよく、他の水性樹脂をブレンドしてもよい。

【0023】

【作用】本発明のポリオレフィンの水性化方法によって製造された水性化ポリオレフィン樹脂組成物は親水性基を持つ反応性界面活性剤をグラフト共重合することにより有機溶剤を含有することなく非水溶性のポリオレフィン系樹脂を水性化しているため、それを利用した際に環境中に有害な有機溶剤を放出することが無いだけでなく、従来の非反応性界面活性剤等を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物で問題となっていた樹脂被膜の耐水性を改良することができる。

【0024】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】（試作例-1）攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体（プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、重量平均分子量68000）300gを加熱溶解させた後、系の温度を180℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸40gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキシド5gをそれぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン

中に投入して精製しグラフト量9.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。GPCにより測定された重量平均分子量は26000であった。

【0026】重量平均分子量の測定においては東ソー製HPLC-8020にカラムTSK-GELを付け、試料をTHF（テトラヒドロフラン）に溶解し、40℃で測定し、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から分子量を求めた。

【0027】（実施例-1）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを110℃で加熱溶解し、モルホリン9.6gを添加後、アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体（アクアロンRN-20、第一工業製薬製）30gを添加し、100℃に降温し90℃の水を徐々に添加して水性反応液を調製した。そこへラジカル反応開始剤の過硫酸カリ10gを添加し、反応を攪拌しながら80℃で4時間行うことにより重合反応を行った。反応後、トリエチルアミン4gを加え水性化反応液（固形分25%）を得た。水性化反応液を分画分子量5000の限外ろ過膜で48時間処理した後再濃縮し固形分45%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0028】（実施例-2）実施例1と同様な操作でアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体の代わりにアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体（アクアロンRN-30、第一工業製薬製）を40g添加して反応させ水性酸変性ポリオレフィン樹脂（固形分45%）を得た。

【0029】（実施例-3）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを110℃で加熱溶解し、モルホリン9.6gを添加した。アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩（アクアロンHS-20、第一工業製薬製）65g、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10gを添加した後、100℃で攪拌しながら徐々に90℃の水を加え水性化反応液を調製した後、90℃で4時間反応を行った。反応後、攪拌しながら水を添加して水性化反応液（固形分20%）を得た。これを実施例1と同様な操作で精製した後濃縮して固形分45%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0030】（実施例-4）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン200gに110℃で加熱溶解し2-ヒドロキシエチルアクリレート20gを添加し1時間攪拌した。そこへアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体60gを添加後、トルエンを減圧溜去した。モルホリン9.6gを添加し100℃に加温し90℃の水を徐々に添加して水性反応液を調製した。そこへラジカル反応開始剤の過硫酸カリ10gを添加し、反応を攪拌しながら80℃で4時間行うことにより重合反応を

行った。反応後、トリエチルアミン4gを加え水性化反応液（固形分25%）を得た。水性化反応液を分画分子量5000の限外ろ過膜で48時間処理した後再濃縮し固形分45%の水性酸変性ポリオレフィン樹脂を得た。

【0031】（実施例-5）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、塩素化ポリプロピレン樹脂スーパークロン803MW（塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液、山陽国策バルブ株式会社製）500gを100℃で加熱しアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩35gのトルエン（200g）溶液を添加した。トルエンを減圧溜去した後モルホリンを9.6g添加し100℃で攪拌しながら水を徐々に加えて水性反応液を調製した。加硫酸カリ10gを添加し80℃で反応を6時間行った。以下実施例-4と同様の操作を行い水性塩素化ポリオレフィン樹脂組成物（固形分45%）を得た。

【0032】（実施例-6）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体（プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、重量平均分子量26000）100gをトルエン400gに100℃で加熱溶解しアルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体のスルホン酸アンモニウム塩35gのトルエン（200g）溶液を添加した。トルエンを減圧溜去した後100℃で攪拌しながらトリエタノールアミン4gを加え水を徐々に添加して水性反応液を得た。t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート10gを添加後反応を80℃で6時間行った後、以下実施例-1と同様の操作を行い水性ポリオレフィン樹脂（固形分45%）を得た。

【0033】（比較例-1）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを110℃で加熱溶解しモルホリン4.6gを添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル（NS-208.5、日本油脂製）20gを添加した。攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分45%）を得た。

【0034】（比較例-2）塩素化ポリプロピレン樹脂スーパークロン803MW（塩素含有率29.5%、固形分wt%20%トルエン溶液、山陽国策バルブ株式会社製）500gを110℃に加熱しモルホリン9.6gを添加後、ポリエチレンオキサイドノニルフェニルエーテル（NS-212、日本油脂製）15gを添加した。トルエンを減圧溜去した後、100℃で攪拌しながら水を添加して水性樹脂組成物（固形分45%）を得た。

【0035】実施例-1～6、比較例-1～2の水性分散体の1カ月放置後の安定性試験結果、密着性試験結果、及び耐温水性試験結果を表1に示した。なお試験方法は次の通りである。

【0036】貯蔵安定性試験

実施例-1～6、比較例-1～2で調製した水性化ポリオレフィン樹脂の水性液（固形分45%）をそれぞれ200mlずつ200mlメスシリンダーに入れ室温で静置し白濁したエマルジョン層と半透明な水層の分離度合、凝集物の生成度合を目視によって測定し評価した。

【0037】水性化樹脂によって形成された被膜の評価
実施例-1～6、比較例-1～2で調製した水性樹脂組成物をポリプロピレン板にスプレー塗布し、80℃で30分から2時間強制乾燥した。膜厚は10～15μmに調製した。次に、2液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温に放置した後、熱風乾燥器を用いて80℃で40分強制乾燥した。得られた塗装板を室温で1日放置した後、塗膜の試験を行った。

【0038】密着性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて1ミリ間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に5回引き剥し、残存するゴバン面の数を数えた。

【0039】耐水性試験

40℃の温水に塗装板を48時間浸漬し塗膜のふくれ、はがれの状態を調べた。

【0040】

【表1】

	貯蔵安定性試験	耐温水性試験	密着性試験
実施例 1	○	◎	○
2	◎	◎	○
3	◎	○	◎
4	◎	◎	○
5	○	○	◎
6	○	△	×
比較例 1	×	×	○
2	×	×	○

◎非常に良好 ○良好 △やや悪い ×悪い ××非常に悪い

【0041】

【発明の効果】本発明のポリオレフィンの水性化ポリオレフィン樹脂組成物はポリオレフィン系樹脂（ポリオレフィン及び塩素化ポリオレフィン、不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィン等の変性ポリオレフィン）に有効に応用でき、更に本発明の方法＊

＊により調製されたポリオレフィン系樹脂の水性液は貯蔵安定性も良い。しかも従来の界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性のある塗膜を形成することができる。更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 08 L 23/28

C 09 D 151/06

識別記号

LDB

PGX

庁内整理番号

7107-4J

7142-4J

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成6年(1994)11月22日

【公開番号】特開平6-80738
 【公開日】平成6年(1994)3月22日
 【年通号数】公開特許公報6-808
 【出願番号】特願平4-258936
 【国際特許分類第5版】

C08F 255/02 MQC 7308-4J
 2/44 MCS 7442-4J
 289/00 MQZ 7308-4J
 C08G 81/00 NUV 8416-4J
 C08L 23/26 LDA 7107-4J
 23/28 LDB 7107-4J
 C09D 151/06 PGX 7308-4J

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月27日

*【補正内容】

【手続補正1】

【0040】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

*

	貯蔵安定性試験	耐水性試験	密着性試験
実施例 1	○	◎	○
2	◎	◎	○
3	◎	○	◎
4	◎	◎	○
5	○	○	◎
6	○	△	×
比較例 1	××	×	○
2	××	××	○

◎非常に良好 ○良好 △やや悪い ×悪い ××非常に悪い